

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-068579

(43)Date of publication of application : 04.03.1992

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

H01L 21/203

H01L 21/205

(21)Application number : 02-183664

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 09.07.1990

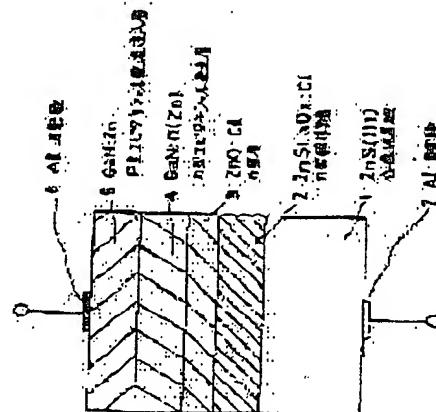
(72)Inventor : KITAGAWA MASAHIKO  
TOMOMURA YOSHITAKA  
NAKANISHI KENJI

## (54) COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enable the accurate control of the semiconductor properties including electric properties and optical properties and get a blue light emitting diode with high brightness, wherein element properties are improved sharply, by sharply reducing the degree of unconformity of lattice in the element of conventional GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or GaN/AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure, by the GaN/ZnO structure which becomes the primary combination in the structure of a light emitting element.

**CONSTITUTION:** An ZnS<sub>1</sub>-XOX epitaxial shock absorbing layer (n-type) 2, a ZnO layer (n-type) 3, a GaN epitaxial layer (n-type) 4, a GaN epitaxial layer (p-type) 5, and an Al positive electrode 6 are provided on an ZnS (111) substrate 1, and 7 is an Al negative electrode. The GaN pn junction light emitting element constituted this way operates as a light emitting diode by voltage being applied between electrodes 6 and 7, and under the condition of 3V in rising voltage and 10mA in the current at application of 3.5V voltage, it shows 480nm light emission peak wave length, and 30mcd in light emission brightness.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

AP2

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-68579

⑪ Int. Cl. 5

H 01 L 33/00  
21/203  
21/205  
33/00

識別記号

府内整理番号  
C 8934-4M  
M 7630-4M  
7739-4M  
D 8934-4M

⑬ 公開 平成4年(1992)3月4日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全12頁)

⑭ 発明の名称 化合物半導体発光素子

⑮ 特願 平2-183664

⑯ 出願 平2(1990)7月9日

⑰ 発明者 北川 雅彦 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シヤープ株式会社  
内⑰ 発明者 友村 好隆 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シヤープ株式会社  
内⑰ 発明者 中西 健司 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シヤープ株式会社  
内

⑰ 出願人 シヤープ株式会社

⑰ 代理人 弁理士 野河 信太郎

## 明細書

部を有する請求項1記載の化合物半導体発光素子。

## 1. 発明の名称

化合物半導体発光素子

## 2. 特許請求の範囲

1. 基板上に形成された複数のエピタキシャル成長層で構成される化合物半導体発光素子に於いて、基板が硫化亜鉛 (ZnS) であり、該基板上に組成が変化する硫化・酸化亜鉛 (ZnS<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>) 層を介して形成された酸化亜鉛 (ZnO) 上に堆積された窒素化・インジウム・ガリウム (Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N) 層からなることを特徴とする化合物半導体発光素子。

2. 硫化・酸化亜鉛 (ZnS<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>) の組成 x が 0 から 1 まで連続的に、あるいは段階的に変化することを特徴とする請求項1記載の化合物半導体発光素子。

3. 窒素化・インジウム・ガリウム (Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N) 層の組成 y が 0 ≤ y ≤ 0.6 の範囲にあり、それによって化合物半導体の緑色光、青色光ならびに紫外光の発光ダイオードを構成する発光素子

## 4. 硫化化合物半導体エピタキシャル層が分子

鍵エピタキシャル (MBE) 成長法における分子ビーム源として窒素ラジカルビーム源を付与した、超高真空成長法により形成されることを特徴とする請求項1記載の化合物半導体発光素子。

5. 基板がZnS 単結晶基板であることを特徴とする請求項1記載の化合物半導体発光素子。

## 3. 発明の詳細な説明

## (イ) 産業上の利用分野

本発明は、II-VI族化合物半導体 ZnS (硫化亜鉛) 基板上に形成された GaN (窒化ガリウム) 化合物半導体発光素子、特に青色光～紫外光の高輝度化合物半導体発光素子に関する。

## (ロ) 従来の技術

従来の窒素化合物半導体発光素子の構造を、第8図、第9図に示す。

第8図に於いて、200はサファイア (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (0001) C面基板、201は不純物未添加n型 GaNエピタキシャル層の導電発光層 (S

層)、202は乙ロまたはMgを添加した高抵抗GaNエピタキシャル層である注入層(1層)、203ならびに204は金属Alからなるそれぞれ正ならびに負電極であり、全体としてM-1-S型青色発光ダイオードを構成している。この構造のGaN MISダイオードは、立ち上がり(電流1mA時)印加電圧は3.5~9Vの範囲であり、電流値10mAで発光輝度10mcd、発光ピーク波長490nm、最大輝度20mcd程度であることが知られている(T. Kawabata et al. J. Appl. Phys. 56(1984)2367)。

第9図には、p-n型GaNダイオードの構造例を示す。同図に於いて、302は発光層であるロ型GaNエピタキシャル層、303は高抵抗(Mg添加)GaN層、304は低速電子線を照射処理したp型GaN層、305、306はそれぞれAlを用いた正電極ならびに負電極である。

このようにして構成されたp-n接合型GaNダイオードは立ち上がり電圧5V以上、電流10mAで375nmに主発光ピーク、420nmに副次発光ピー

ク波長を有する青紫色発光を示すことが知られている(Japan. J. Appl. Phys. 28(1988)L2112)。

これら従来のGaN化合物半導体の素子を構成するに於いては、結晶基板300として $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(サファイア)(0001)C面が用いられており、製膜法としては、主としてハライドCVD(化学気相堆積法)、あるいはMOCVD(有機金属化学気相堆積法)が用いられている。従来は、これらの方法で最も結晶品質のエピタキシャル膜が形成されることが知られている。GaN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)系においては、格子不整合が約13.8%あり、例えば従来例の第9図にも見るよう、発光層302および基板300間にAlN緩衝層301を挿入し、GaN/AlN(薄層)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)系のような特殊構造を用いた格子不整合緩和構造が採用されている。

上記従来例を含む化合物半導体発光素子の発光効率は0.03~0.05%、発光輝度は10~20mcdの値が知られている。

#### (ハ) 発明が解決しようとする課題

従来の発光素子構造の構成において示したように、GaN発光素子形成上の第1の問題点は、GaNバルク基板結晶を容易に作成し得ないにより生ずる代替基板の選択あるいは創出が困難であることであり、従来のGaN結晶の製造には主として $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(サファイア)基板200、300の使用に限定した手法が最もであるとして取られて来ている。しかし、既に記述したように、最も結晶品質の得られる $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)C面との組み合わせにおいても、約13.8%という格子定数の極めて大きい不一致が見られ、サファイア基板200、300上に直接的にエピタキシャル成長させるヘテロ接合構造では、原子配列の違いによる構造的欠陥の発生、あるいは残留する応力の作用が主原因となり、結晶の原子スケールでの微視的な構造欠陥に著しく影響を受ける半導体的な電気的、光学的性質を制御するに十分な品質のエピタキシャル薄膜結晶を得ることができないばかりか、エピタキシャル膜の平坦性にかかわる形状、形態等の幾何学的な構造を向上させたり、

制御できないことは明らかである。

また、従来、格子定数が比較的近いとされている炭化珪素を基板として用いる場合には、(0001)C面上での成長において格子定数の不整合度は約3.5%であり、この違いは、まだ、かなり大きくエピタキシャル膜の結晶性を十分に改善出来ないだけでなく、炭化珪素そのものの物性に伴う加工が困難である等の課題が残されている。

また、これらの難点を解決しようとする試みであるGaN/AlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)で代表される極薄バッファー層付改良型エピタキシャル膜形成法(S. Yoshida et al. Appl. Phys. Lett. 42(1983)427)においては、バッファー層301のAlNの格子定数(バルク値)のズレは約1.9%であり、GaNとの整合度よりも低(悪)いため、バッファー層として望まれる十分な層厚を適用することができず、いわゆるバッファー層としては作用せず単に組成的緩衝層としてGaN層302を形成するときのGaN層302形成のための形成制御層301として作用している。

従って AlN パッファー層 301 内には、 GaN を直接形成する場合と同程度あるいはそれ以上の格子欠陥が存在し、さらに引き続き形成される GaN 層 302 の平坦化への寄与は大であるが、結晶性は極めて低い。

さらに AlN 単結晶基板上に GaN 層を形成した場合においても、格子不整合が従来用いられてきた  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板結晶よりは改善されるものの、尚 2.5% の格子不整合が存在し、微視的構造欠陥の濃度は高く、半導体のキャリア濃度、伝導度、伝導型、移動度を中心とする電気的特性制御ならびに電流注入発光並びに紫外線励起発光を中心とする発光特性制御の上で必要な結晶の完全度を得ることは極めて困難である。

従来の発光素子構造に係わる第 2 の問題点として、例えば GaN における青色発光の波長制御性の低さがあり、例えば既に記述したように、Zn 添加 GaN エビタキシャル結晶中においては、青色発光は極めて限定された Zn 添加濃度範囲にあることが知られており、従来の CVD を中心とす

る高温成長法を用いて素子形成時に蒸気圧の高い Zn を再現性高く制御して添加することが困難であり、その結果、Zn 濃度に敏感に依存して生じる結晶内の欠陥に起因する緑色、黄色、赤色発光等が混入し易く、総体として青色発光のスペクトル制御性が不良である点があげられる。

また、Mg 添加の場合においては、発光のピーク波長としては約 430 nm であること (E. P. Maruska et al. Appl. Phys. Lett. 22(1973)303) が報告されており、上述した従来例でも記述したように紫色発光素子として適しているが、青色発光に対しては極めて効率が低いことは明らかである。結じて、従来素子の発光特性においては発光波長の制御性、選択性に欠けている。

第 3 の問題点として、従来例を示す第 8, 9 図からも明白であるように、従来の基板結晶としての  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は絶縁性基板であるために発光素子構造はプレーナ型として構成されるのが通常であり、第 8 図に示したフリップ・チップ型が用いられている。しかし、透明な  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板を光取

出窓として利用したフリップ・チップ構造の基本であるプレーナ型においてはエビタキシャル層内面方向の電気抵抗のために素子全体としての電力損失ならびに印加電圧の増大という因子を十分に除去することは出来ず、素子特性向上、特に低電圧駆動 (5 V 以下動作)、高輝度、高効率安定発光素子を製作するうえでは、極めて大きな問題である。さらに素子構成上においては、従来、CVD 法、MOCVD 法あるいは化分子線エビタキシャル成長法等が用いられているが、前記の第 1, 第 2 法では、成長温度が高く不純物 (Zn, Mg) の添加時制御性が低く、また第 3 の方法においては窒素原料として用いられるアンモニア (NH<sub>3</sub>) がイオン化されているため、製膜表面に於ける照射欠陥が窒素化膜中に高濃度に発生、残留するという問題点もあった。

## (二) 课题を解決するための手段

以上記述してきたような窒素化物、特に GaN 青色発光素子の従来の問題を解決するために、本発明は以下の手段を提供する。

まず第 1 に、基板上に形成された複数のエビタキシャル成長膜で構成される GaN 化合物半導体を含む窒素化物化合物半導体発光素子に於いて、基板が硫化亜鉛 (ZnS) であり、該基板上に組成が変化した層として形成される硫化・酸化亜鉛 (ZnS<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>) を介して形成された酸化亜鉛 (ZnO) 上に堆積された窒素化・インジウム・ガリウム (Ga<sub>1-y</sub>In<sub>y</sub>N) から成るエビタキシャル層を発光素子部とすることを特徴とする化合物半導体発光素子を構成する。なおかつ、本願は、ZnS 基板上に形成される硫化・酸化亜鉛層 (ZnS<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>) の組成が混晶組成として連続的に変化させた層として形成されたり、あるいは、混晶組成を段階的に変化させた層として形成されたり、あるいは硫化・酸化亜鉛層が ZnS ならびに ZnO あるいは固溶体の超格子層として形成されていることを特徴とする化合物半導体エビタキシャル層の構造形成手段を有し、また、さらにエビタキシャル ZnO 層上に形成される窒素化物層が GaN あるいは Ga<sub>1-y</sub>In<sub>y</sub>N (y ≤ 0.8) として構成されることを

手段とし、また、少なくともZnS単結晶基板を用い、窒素化物形成が超高真空中での分子錠成長(MBE)法で行われる際の分子ビーム源として窒素元素のラジカルビーム源を付与した超高真空中成長法で形成することを手段として提供する。

(ホ) 作用

本発明により提供される上記の手段により、従来の発光素子構成上において解決されずに残された以下の主要な課題を解決することが可能となる。

まず第1に本発明で提供する発光素子の構造における主要な組み合わせとなるGaN/ZnO構造により、従来のGaN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいはGaN/AlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>構造の禁子に於ける格子不整合度13.8%を大幅に低減することができる。さらに、従来の最良の構造であるAlN基板を用いた場合の不整合度である最低値2.5%から本願ではさらに低い値の1.8%まで低減させることができるとなる。なおかつ、GaN/ZnO構造のGaNにInが添加された組成においては、

即ちGaN/ZnO構造では完全に格子整合化することが可能となり、従来の問題点を完全に解決することができることとなつた。このようにして形成されるGaNあるいはInGaN単結晶エピタキシャル膜は極めて高品質であり、例えば不純物未添加膜でも10<sup>10</sup>Ω·cm以上の高抵抗エピタキシャル結晶を形成できる。あるいはバンドギャップ発光3.65nm(3.4eV)のみが主体のフォトルミネセンス(PL)発光スペクトルを示す等の各種特性を有する極めて高品質な薄膜形成の構造上の手法が提供され、本発明は窒素化物化合物半導体の半導体特性制御ならびに発光特性制御を可能にできる新規かつ基本的に有用な作用を有することが明らかとなつた。

第2の問題点である従来の発光素子の発光スペクトルにおける発光波長の制御性の低さは、その原因が主として不純物添加濃度の不均一性を中心とする制御性の低さ、ならびにGaNの結晶性の低さに起因して不純物添加により生じる内因性欠陥の生成、ならびに添加可能不純物が限定されて

いる(特にZnが好適であった)等にあった。特に本発明により提供する構造は、結晶性の大幅な良質化により結晶性の低さから生じていた不純物濃度分布の不均一を除去することが可能となつた。格子整合組成となるInGaN系のエピタキシャル膜を発光層として構成した場合[第3、4図参照]には、発光ピーク波長を約406nmまで長波長化することが可能となり、青色光の発光輝度増大を目的とする波長制御性(選択性)が極めて高くなる。さらに、本発明の提供する超高真空中でのMBE成長により、結晶成長温度を大幅に低下させることができる(約400℃)ため、不純物添加条件に關しても、著しい効率向上が可能となつた。

従来の第3の問題点であった、素子構造により起因する発光素子の電気的特性(駆動電圧低減、消費電力削減、発光輝度・効率)の向上は従来素子において不可欠であった。絶縁性サファイヤ基板が除去され、低抵抗ZnS基板が使用できることにより対向電極構造[第1~4図参照]の適用

が可能となつた。さらに、従来の超高真空中でのMBE成長において使用されていた、アンモニアをイオン化させることにより発生させていたNイオンビームがのかわりに本願ではNラジカルビームを用いて形成されることにより、基板面へのイオン照射によるダメージ生成が除去され、エピタキシャル膜中の結晶欠陥が大幅に減少され、高品質結晶が堆積されることとなつた。

(ヘ) 実施例

本発明の第1の実施例を第1図に示す。

第1図において、1のZnS(111)基板は窒素輸送法で育成したバルク単結晶から切り出して作成した低抵抗(1~10Ω·cm)η型結晶ウェーハであり、厚さは300μmである。

2はMBE成長法を用いて形成したZnS<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>エピタキシャル緩衝層(η型)であり、膜厚は約5μm、組成xは基板ZnS1からZnOエピタキシャル層3に向けてx=0から1まで連続的に変化されている。素子構造結晶の作製はMBEエピタキシャル成長により、後述する第7図の概

略系統図によって説明されている成長方法により行うのが好適であるが、ハライドCVD法、MOCVD法によっても実行可能である。

3はZnO層(n型)1μmであり、4はGaNエピタキシャル層(n型)膜厚は3μmであり、5はGaNエピタキシャル層(p型)、膜厚1μm、6はAl正電極、そして7はAl負電極である。

このようにして構成されたpn接合型発光素子は電極6、7間に電圧を印加されることにより発光ダイオードとして動作する。さらに詳しく説明すると、ZnS(111)基板1は、パルク単結晶から約500μm～700μm厚のウェーハとして切り出された後、Zn融液中で950°C、100hr加熱処理された後に(111)ウェーハの両面をラッピングならびにポリッシュすることにより鏡面研磨したのち5%Brとメタノールの混合液中で化学エッチングした上でエピタキシャル成長用基板として使用する。ZnS(111)基板ウェーハ表面は1×10<sup>-10</sup>Torrの超高真空チャンバー中で、500°C以上に加熱し、反射電子線

回折により完全なストリーク回折像が得られるよう表面処理を行うのが好ましく、その後基板温度350°CでZnS<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>:Clエピタキシャル層、2の成長を行う。ZnS<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>層2は、Zn分圧強度1×10<sup>-9</sup>Torr、S分子線強度5×10<sup>-9</sup>Torr、O分子線強度1×10<sup>-9</sup>Torrの設定値から成長開始し、その後成長終了時点で、S分子線強度1×10<sup>-9</sup>Torr、O分子線強度5×10<sup>-9</sup>Torrとなるように設定し、傾斜組成は成長時間の90%において各々の分子ビーム強度が最大値の10%の値から最大値の間を、時間的に漸増あるいは漸減させてビーム強度を時間制御した。その際のO元素の圧力制御は第7図における2次圧力調整室123の圧力値(圧力ゲージ125により設定)と分子線計測ゲージ107により行われる。酸化物(1μm/hr)と硫化物(1.5μm/hr)の堆積速度は、いづれも10<sup>-9</sup>Torrでの値であり、各々独立に測定した上で、混合物を形成した。また特に、ZnS<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>層2の成長初期においては、O成分を短時間(数分間)過剰にすることにより、

成長層の結晶型を基板ZnSの立方晶から六方晶へ転換するのがよい。

ZnS<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>エピタキシャル層は低抵抗化のために、ZnCl<sub>2</sub>を原料としてCl<sub>2</sub>分子線ビーム強度5×10<sup>-9</sup>Torrで添加しており、ZnS組成に関してはキャリヤ濃度1×10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>、抵抗率0.5Ω·cm、ZnO組成に関してはキャリヤ濃度3×10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>、抵抗率0.1Ω·cmである。このような方法で3時間成長させることにより、最終組成がZnOであるn型エピタキシャル復面層2を形成するのが好ましい。

3のZnO:Cl n型エピタキシャル成長層はGaN4の基板層として作用するものであり、2層の最終成長条件下で単結晶性を向上させるために1μm以上3μm程度の厚さになるように形成した。

1～3×10<sup>-9</sup>Torrの真空中で不純物無添加のGaNを本発明の方法で形成すると高低抗となるため、欠陥密度が大幅に減少していることは明らかである。従って発光層を形成するn型GaN:Oエピタキシャル層4は、

Ga分子ビーム強度5×10<sup>-9</sup>Torr、N分子ビーム強度ならびにO分子ビーム強度は前述したZnS<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>第2層形成時と同様の方法で、NとOを同時に供給する方法で設定した。

このようにして形成したGaN:Oエピタキシャル層4はキャリヤ濃度5×10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>、抵抗率0.1Ω·cmであり、発光中心としては微量のZnを添加してある。p型GaN:Znエピタキシャル層5は、Ga分子線ビーム強度5×10<sup>-9</sup>Torr、N分子ビーム強度5×10<sup>-9</sup>Torr、不純物Zn分子ビーム強度5×10<sup>-9</sup>Torrとして形成し、キャリヤ濃度1×10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>、抵抗率4Ω·cmである。このようにして形成されたp型GaN:Zn層5の移動度は、15cm<sup>2</sup>/V·secとなり、従来のサファイヤ上に形成されたGaN:Znに比較してアクセプタ不純物Znの活性化率で1桁以上の向上かつ移動度は約2倍増大する。

このようにして製作されたGaN pn接合型発光ダイオードは、立ち上がり電圧3V、電圧3.5V印加時の電流10mAなる動作条件下において

発光ピーク波長480 nm、発光輝度30 scdを示した。

本発明により提供される新規な発光素子構造に基づいて製作されるGaN接合型発光素子は高い発光輝度と向上した素子特性を示し、実用上極めて有用である。

本発明の第2の実施例を第2図に示す。

第2図はGaN紫外光発光素子の構成法を説明するものであり、同図において、前実施例同様1はn型低抵抗ZnS(111)基板、10はZnS(111)とZnO(0001)から成る超格子緩衝層であり、ZnS(111)基板1上に形成されている。ZnS/ZnO超格子層10は、真空中 $3 \times 10^{-10}$ Torrの真空中において、Zn分子ビーム強度 $5 \times 10^{-7}$ Torr、S分子ビーム強度 $2 \times 10^{-8}$ Torr、O分子ラジカルビーム強度 $4 \times 10^{-8}$ Torr、C1をn型不純物として用いておりC1分子ビーム強度 $5 \times 10^{-10}$ Torr、基板温度260°Cで形成されたZnS、ZnO各層の厚さ約50 Åから成る全厚2 μm、抵抗率0.2Ω·cm、

キャリヤ濃度 $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の低抵抗導電層である。11は超格子層10上に形成された導電性ZnO(0001)層、膜厚1 μmであり、10層同様にn型不純物としてC1が添加されており、超格子緩衝層同様にn型不純物としてC1が添加されており、緩衝層10と10層と同様の形成条件で成膜された抵抗率0.1Ω·cm、キャリヤ濃度 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の低抵抗膜である。12、13はそれぞれGaNエピタキシャル層であり、GaN:O層12は真空中 $1 \times 10^{-10}$ Torrの超高真空中で、GaN分子ビーム強度 $3 \times 10^{-7}$ 、N分子ラジカルビーム強度 $6 \times 10^{-8}$ Torr、不純物O分子ラジカルビーム強度 $3 \times 10^{-8}$ Torr、なる条件下で形成された3 μm厚、n型抵抗率0.1Ω·cm、キャリヤ濃度 $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の低抵抗GaN:O(0001)発光層であり、GaN:Mg層13は発光層12とほぼ同様の真空条件、分子ビーム条件と、不純物としてのMg分子ビーム強度 $3 \times 10^{-10}$ Torrにて成膜した2 μm厚、p型抵抗率1.0Ω·cm、キャリヤ濃度 $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の低抵抗p型エピタ

キシャル層である。

ZnO層11、GaN層12、13いづれも反射電子線回折パターンによると単結晶であることが示される良質なエピタキシャル層であり、上記の電気伝導特性の高い制御性とよく対応している。

このようにして形成された、GaNpn接合型発光素子は印加電圧5V、電流1.5mAにおいて、370 nmに極めて強い紫外光発光のみを示し、その発光効率は0.5%（量子効率）である。

このようにし、本発明により構成される格子整合が大幅に低減された新規な構成にて製作されるGaN発光素子は、電気特性、発光特性のいづれの点からも高効率紫外光発光素子として極めて有用である。

第3図に本発明の第3の実施例を示す。

第3図には、格子整合型発光層20を有するGaN/GaInN接合型発光素子の製作実施例を示す。

同図において、1は既に記述した実施例と同様に低抵抗化したバルク単結晶から作成したZnS

(111)基板であり、特性も1.0Ω·cm以下であることが望ましく、厚さは200 μmを用いる。ZnS(111)1基板上に形成するZnS<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>低抵抗緩衝層2は、超高真空中( $1 \times 10^{-10}$ Torr)で250°Cに加熱したZnS(111)基板1の表面に、Zn分子ビーム強度 $5 \times 10^{-7}$ Torr、S分子ビーム強度 $2 \times 10^{-8}$ Torrの分子線を照射し始めた後、O分子ラジカルビーム強度 $2 \times 10^{-7}$ TorrのO分子線を照射し、徐々にS分子線を(約 $6 \times 10^{-7}$ Torr/hrの変化速度で)減少させ、O分子線は逆に増加させることにより緩衝層2内の組成に傾斜を与える。上記第1、2の各実施例と同様に特に上層のZnO層3が六方晶型であることから、成長初期の数分間内にS分子線を一時遮断し、ZnO組成を優勢にすることにより、固溶体ZnS<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>層2の初期層から六方晶に転換しておくのが好ましい。このようにして、形成されるZnS<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>層2は層内で組成がほぼ線型に変化する六方晶単結晶エピタキシャル層にすることが可能となる。

ZnOエピタキシャル基板層3は、このようにして形成されたZnS<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>層2（界面付近ではZnO）上に、Zn分子ビーム強度 $5 \times 10^{-7}$ Torr、O分子ラジカルビーム強度 $2 \times 10^{-8}$ Torrの条件下で成長することが適している。ZnS<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>層2、ZnO層3層ともにn型低抵抗とするために、両層2、3の成長中を通じてAl分子線を強度 $8 \times 10^{-10}$ Torrで照射することにより、両層2、3それぞれ低抵抗化させるのが好適であり、前実施例の平均的抵抗率はZnS<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>層2では $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 、ZnO層3では $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ である。

通常 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の膜厚が適当であるZnO:Al層3を1時間成長させて得た $1.5 \mu\text{m}$ 厚のZnO層3上に、Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Nなる組成を有し、かつZnO（格子定数a = 3.249 Å、c = 5.21 Å）（0001）層3の面上に格子整合したGaInN層2を基板温度350°Cで形成する。層2は、Ga分子ビーム強度 $8.3 \times 10^{-7}$ Torr、In分子ビーム強度 $1.7 \times 10^{-7}$ Torr、N分子ラジカルビーム強度 $1 \times 10^{-8}$ Torrを同時に照射し、エ

ピタキシャル成長させて膜厚 $2 \mu\text{m}$ 程度を得るのが適当であり、このn型GaInN:O膜20の特性は抵抗率 $0.08 \Omega \cdot \text{cm}$ 、キャリヤ濃度 $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の好適値となる。

このようにして形成されたGaInN層20は、結晶性が極めて高い単結晶であり、十分な低抵抗を示しながら、発光特性も良好でありバンド端発光（ピーク波長407 nm）のみが強く観測される。

GaN:Zn層21は発光層20とほぼ同じ成膜条件下、即ちGa分子ビーム強度 $8 \times 10^{-7}$ Torr、N分子ラジカルビーム強度 $5 \times 10^{-8}$ Torr、不純物Zn分子ビーム強度 $1 \times 10^{-8}$ Torr、基板温度350°Cで $2 \mu\text{m}$ の厚さに形成される。既に記述したとおり、この場合のGaInNとGaNの格子定数の不整合は約1.8%と小さく、従来のAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub>とGaNの系に比較して飛躍的な結晶性の向上が見られ、表面平坦な単結晶膜となる。

GaN:Zn層21層の電気的性質は抵抗率 $6 \Omega \cdot \text{cm}$ 、キャリヤ濃度 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であり、電流注入層として好適である。

このようにして構成されるGaN（3.4 eV）/GaInN（3.05 eV）系接合型発光素子は、本発明における構造GaN/GaInN/ZnO（3.4 eV）/ZnS<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>/ZnS（111）を反映して、高品質単結晶GaInNが再結合発光におけるダブルヘテロ接合構造中の井戸層（活性層）として働くために、電流注入発光における発光効率は十分に高く、例えば印加電圧4 Vで約20 mAの電流を流し、ピーク発光405 nmにおいて発光効率1%以上の高効率な発光を得ることは、極めて容易である。

本実施例から明らかであるように、本発明は新規性が高く、しかも著しく発光効率の高い紫色発光ダイオード等の高効率発光素子の製造に極めて有用である。

第4図に本発明の第4の実施例を示す。

第4図は、完全格子整合型GaN/GaInN接合型発光素子の製作実施例の概略図を示したものである。同図において31はGaN:Zn層を除いた他の構造部における上記第3の実

施例との違いは基板32を構成するのがZnS（0001）n型低抵抗結晶ウェーハであり、その他は第3の実施例とほぼ同様に形成されている。

基板32は、沃素輸送法により育成されたパルク単結晶であるが、育成温度による結晶相の違いを利用して得ることのできる六方晶ZnS単結晶より作成されたものであり、パルク単結晶成長温度は1050°C以上であるのが好ましい。基板32上の各層2、3、30は第3の実施例と同様に形成されており、注入層であるp型GaInN層31は発光層であるn型GaN層30と同組成である。両層30、31はGaNホモエピタキシャル接合であり、高品質の接合が構成される。

本実施例の構成は、発光波長406 nmの超高効率紫色光発光素子に適している。

第5図に本発明の第5の実施例を示す。

第5図は、完全格子接合型のGaN導電層40上に超格子型接合層41を介してGaN注入層42を構成した例である。同図において、基板32並びに基板32上に順次積層されたn型Zn

$S_{1-x}O_x$  2 および n 型  $ZnO$  層 3 は  $GaInN$  層 4 0 および  $GaN/GaInN$  複合層の有するバンド端エネルギーに対して透明であり、 $GaN/(GaInN/GaN SLS)/GaInN$  型発光素子からの 390 ~ 410 nm にわたる発光は、素子構成全体としては、基板 3 2 側を含めて全方向から取り出すことが可能である。

なお、6 は注入層 4 2 上に配設された A 1 正電極、7 は  $ZnO$  層 3 の露出面 3 a 上に配設された A 1 負電極である。

本発光素子構造は従来型のフリップ・チップ型の素子配置と低電圧動作型の発光特性を有する高輝度、高効率ダイオードとして適している。

第 6 図に本発明の第 6 の実施例を示す。

第 6 図は  $GaN/GaN$  接合型発光素子を構成した例であり、 $ZnS(0001)$  基板 3 2 上に、全面に、 $ZnS/ZnO$  の n 型超格子層 1 0 、 n 型  $ZnO$  層 2 が積層され、その  $ZnO$  層の露出面 2 a 上に A 1 負電極 7 が配設され、それに、 p 型  $GaInN$  層 5 0 を介して  $GaN:S$  発光層 5 1

および  $GaN:Zn$  注入層 5 2 からなる発光素子部が配設されている。6 は A 1 正電極である。

この実施例のものは、 $GaInN$  硬質層 5 0 を介して超高輝度  $GaN$  青色発光素子の構成が可能であることを示している。本実施例の素子は印加電圧 4 V にて 1.00 mA 間での電流を安定に流すことができ、しかも、2 つの従来例に示した従来素子に比較して、発光層が微量  $Zn$  の添加において制御性良く製作されるため発光ピーク波長 480 nm とした場合でも発光輝度は 50 mcd を越える。

本実施例の素子構成は従来素子の特性と直接比較することができ、動作電圧の低電圧化、発光輝度の大幅な向上をはかることが可能となった。

本発明の各実施例の説明においては、エピタキシャル成長により形成される各層即ち、  $ZnS$  、  $ZnO$  、  $GaN$  、  $InGaN$  等の各層には、各々の層の電気伝導型を制御するための不純物元素が添加されているが、実施例で詳述した以外の不純物元素について全く同様に適用できることは明らかであり、例えば n 型  $ZnS_{1-x}O_x$  層を形成

する際には、添加不純物として III 族元素の A 1 、  $Ga$  、  $In$  、  $Ti$  等ならびに VII 族元素の  $F$  、  $C$  、  $B$  、  $I$  等が適用される。n 型  $ZnO$  層においても同様である。また、 $GaN$  、  $InGaN$  についても n 型不純物元素として IV 族元素の  $C$  、  $Si$  、  $Ge$  、  $Sn$  等、 VII 族元素の  $O$  、  $S$  、  $Se$  、  $Te$  等が適用可能であり、p 型不純物元素としては、 II 族、ならびに II 族元素の  $Be$  、  $Zn$  、  $Cd$  、  $Hg$  、  $Mg$  、  $Mn$  等が適用され得ることは明らかである。

電極形成用の金属元素としては A 1 に限って説明したがその他  $La$  、  $Ga$  、  $Ni$  、  $Ti$  、  $Cu$  、  $Au$  、  $Ag$  、  $Cr$  、  $Si$  、  $Ge$  等の単体あるいは混合金属膜のいづれもがオーミック用電極として適用可能であることは明らかである。

また、基板結晶としては、沃素輸送法等で育成した  $ZnS$  ( $\alpha$  : 六方晶) ならびに  $ZnS$  ( $\beta$  : 立方晶) のいづれも適用可能であり、基板面方位も主として C 面 (111) あるいは (0001) 面を使用したが、言うまでもなく、他の方位を有

する基板面も同様に適用可能であることは明らかである。

本発明が、超高輝度青色発光素子の製作において、極めて有用であることは明らかである。

#### (ト) 発明の効果

既に多くの実施例で示したように、本発明によつて提供される化合物半導体発光素子は、従来に無く高品質な  $GaN$  単結晶の形成を可能とする構造を提供し、それにより電気的特性、ならびに光学的特性を含む半導体特性の精密な制御を可能にし、素子特性が大幅に向上した高輝度青色発光ダイオードの新規な構成法を提供するものである。本発明は同時に I 族を含有する  $GaN$  系半導体発光素子の構造を提供し、超高輝度青色～紫外発光素子の製造を可能にしたものである。

本発明の化合物半導体発光素子は、高輝度青色発光ダイオード、紫色発光ダイオードならびに紫外外光発光ダイオードの製作を可能とするものであり、オプトエレクトロニクスに関連する情報処理装置、発光素子、ディスプレイ装置、プリンター、

スキャナー、リーダー等の各種機器ならびに三原色のフルカラー表示素子、フルカラーディスプレイならびに白色発光素子、表示装置の製造上極めて有用であることは明白である。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図～第6図はこの発明の第1～第6の実施例を示す構成説明図、第7図は本発明の化合物半導体発光素子形成方法を説明するための概略図、第8図、第9図は従来の例を示す構成説明図である。

1 …… ZnS (111) 低抵抗n型基盤、  
2 …… ZnS : ...O<sub>x</sub>組成傾斜緩衝層、  
3 …… ZnO エピタキシャル層、  
4 …… GaN : (S) n型エピタキシャル発光層、  
5 …… GaN : Zn p型エピタキシャル発光層、  
6 …… A1 正電極、7 …… A1 負電極、  
10 …… ZnS / ZnO 超格子緩衝層、  
11 …… ZnO エピタキシャル層、  
12 …… GaN : O<sub>n</sub>型エピタキシャル層、

13 …… GaN : Mg p型エピタキシャル層、  
20 …… Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N : O<sub>n</sub>型エピタキシャル層、  
21 …… GaN : Zn p型エピタキシャル層、  
30 …… GaInN : On型層、  
31 …… GaInN : Mg p型層、  
32 …… ZnS (0001) 低抵抗n型基板、  
40 …… GaInN : n型層、  
41 …… GaN / GaInN : On型超格子緩衝層、  
42 …… GaN : On型層、  
43 …… GaN : Zn p型層、  
50 …… GaInN : Sn型層、  
51 …… GaN : Sn型層、  
52 …… GaN : Zn p型層、  
100 …… 分子線エピタキシャル成長 (MBE)  
チャンバー、  
101 …… 主排気ターボ分子ポンプ (2500L/min)、  
102 …… 空圧作動ゲートバルブ、  
103 …… 副排気ターボ分子ポンプ (1000L/sec)、  
104 …… ZnS 基板、

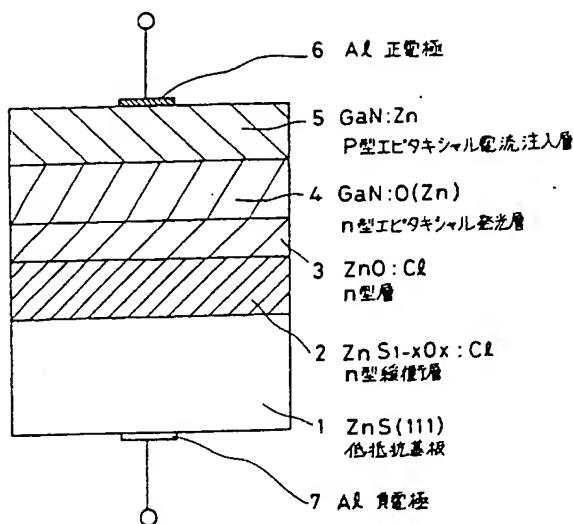
105 …… 基板加熱用ホルダー、  
106 …… 基板用シャッター、  
107 …… 分子線束計測ゲージ、  
108 …… 光線照射窓、  
109 …… 照射用光源、  
110 …… アルミニウム (Al) ルツボ、  
111 …… ガリウム (Ga) ルツボ、  
112 …… インジウム (In) ルツボ、  
113 …… 亜鉛 (Zn) ルツボ、  
114 …… 硫黄 (S) ルツボ、  
115 …… 酸素 (O) 惣素 (N) ラジカルビーム源、  
116 …… 高周波電源、  
117 …… 超高純度酸素 (O<sub>2</sub>) ポンベ、  
118 …… 超高純度窒素 (N<sub>2</sub>) ポンベ、  
119 …… 空圧高速ストップバルブ、  
120 …… 第1段質量流量制御計測器、  
121 …… 1次圧調整タンク、  
122 …… 第2段質量流量制御計測器、  
123 …… 2次圧ガス供給タンク、  
124 …… 超高真空ガス導入ガスライン、

125 …… ベント / ランガス排気ライン。

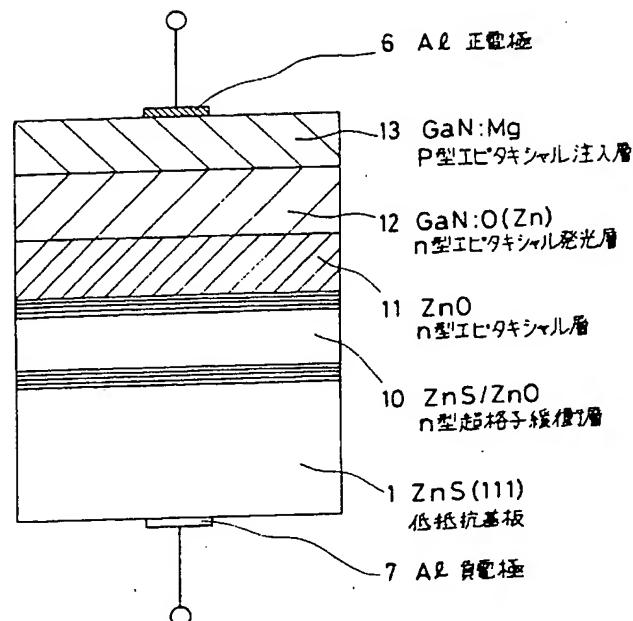
代理人 弁理士 野河 信太郎



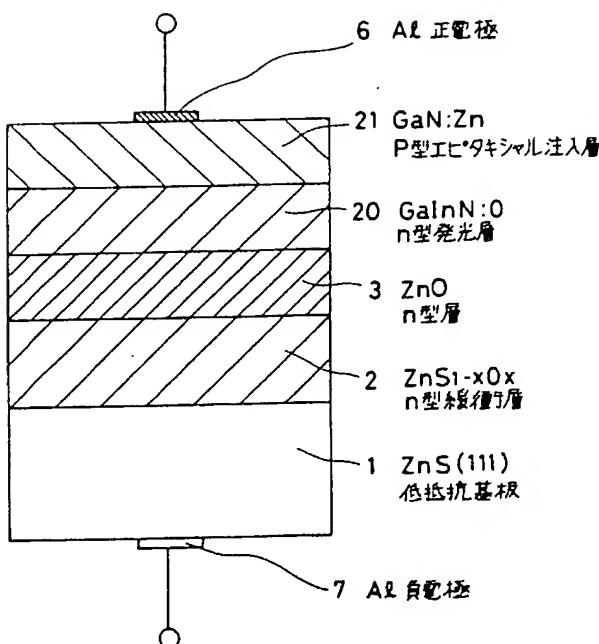
第1図



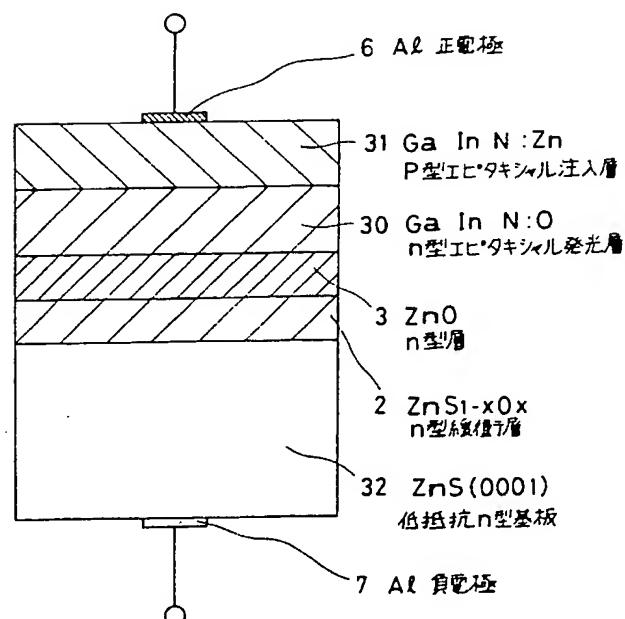
第2図



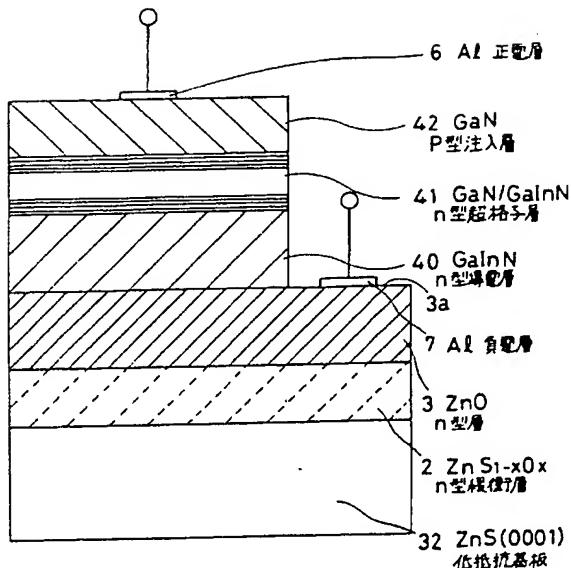
第3図



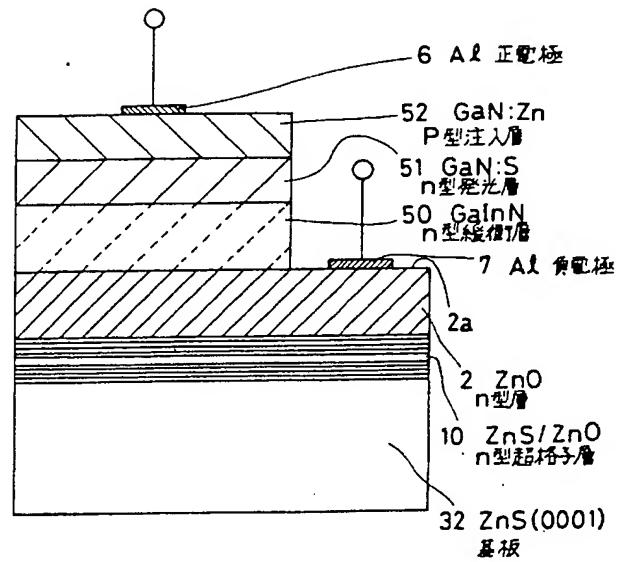
第4図



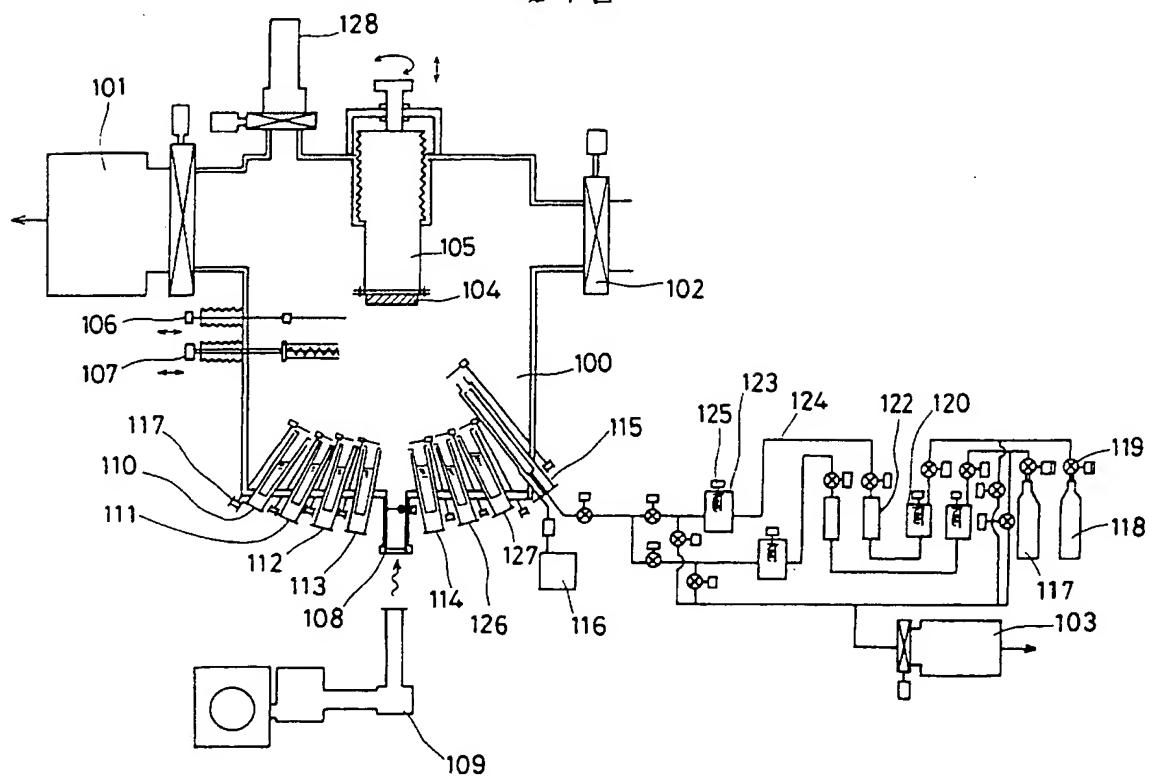
第5図



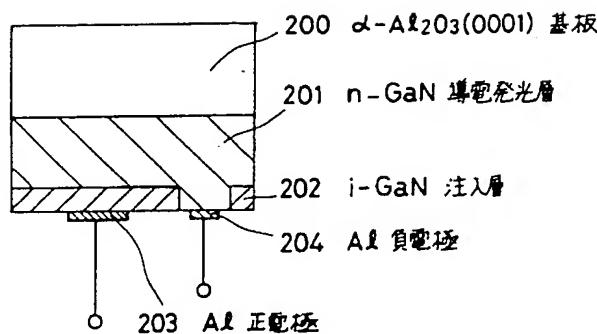
第6図



第7図



第8図



第9図

